

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平3-33191

⑬ Int. Cl.⁵ 識別記号 行内整理番号 ⑭ 公開 平成3年(1991)2月13日
 C 10 K 1/32 3 1 1 A 7106-4H
 B 01 J 8/04 8618-4G
 C 10 K 1/34 7106-4H
 // B 01 D 53/36 D 8616-4D
 H 01 M 8/06 R 9062-5H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 脱硫反応器
 ⑯ 特願 平2-35313
 ⑯ 出願 平2(1990)2月16日
 ⑯ 优先権主張 ⑯ 平1(1989)3月17日 ⑯ 日本 (JP) ⑯ 特願 平1-65544
 ⑰ 発明者 吉岡 浩 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社
 ⑰ 出願人 富士電機株式会社 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
 ⑰ 代理人 弁理士 山口巖

明細書

1. 発明の名称 脱硫反応器

2. 特許請求の範囲

1) 水添触媒からなる層と、第1の脱硫触媒からなる層と、第2の脱硫触媒からなる層と、有し、

水添触媒からなる層は硫黄を含む炭化水素系の燃料ガスと水素との反応により硫化水素を生成するものであり、

第1の脱硫触媒からなる層は前記硫化水素を吸着するものであり、

第2の脱硫触媒からなる層は硫黄を含む炭化水素ガスを吸着するもので水添触媒からなる層の後段に設けられるものであることを特徴とする脱硫反応器。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、炭化水素系の燃料に含まれる有機硫黄を脱硫する脱硫反応器、特に燃料電池発電装置に備えられる燃料改質装置の前処理工程における脱硫反応器に関する。

(従来の技術)

燃料電池と燃料改質装置とを備える燃料電池発電装置は近年エネルギーの高効率利用とクリーン環境化を目指すコジェネレーションとして注目されている。

上記の燃料電池は供給される反応ガスにより電気化学反応をして発電するが、燃料電池の燃料源として水素が使用される。この水素としては、一般に改質原燃料、例えば天然ガス、都市ガス、ナフサ等の主成分である炭化水素を燃料改質装置にて水素に富むガスにした改質ガスが使用される。

ところで、炭化水素系の改質原燃料には不純物として有機硫黄化合物が含有されており、この硫黄分は改質原燃料を改質する際や燃料電池の電極に使用される触媒の触媒毒となるため、原燃料を水素に富むガスに改質する工程には脱硫工程が設けられる。

第2図は上記の脱硫工程を備えて改質原燃料から改質ガスを製造する工程の一例である。図において炭化水素を生成成分とする改質原燃料41にリサ

イクルガス40Bとしての改質ガス40の一部を付加して水素添加反応器31に送りし、水素添加反応器31にて天然ガス等に不純物として含まれる有機硫化物を反応触媒（水添触媒という）としての例えばコバルトモリブデン系触媒の存在下で水素と反応させ硫化水素(H₂S)とする。この硫化水素は次段の脱硫反応器32で脱硫触媒としての例えば改質亜鉛(ZnO)に吸着される。上記水素添加反応器31および脱硫反応器32とで、水蒸気改質器33の前処理装置が構成される。前処理装置により脱硫された脱硫原燃料42は水蒸気改質器33に送りされる。水蒸気改質器33ではステムの存在下で脱硫原燃料42を改質触媒としての例えばニッケル(Ni)触媒と接触させて水蒸気改質し、硫化水素を転化して水素リッチな水蒸気改質ガス43を生成する。しかし、この水蒸気改質ガス43は燃料電池35の電極の触媒となる一酸化炭素(CO)を多量に含有しているので、このガスを後処理装置としての一酸化炭素転化反応器（以下CO転化器という）34に送りし、ここでCO転化触媒としての例えば銅/改質

亜鉛(Cu/ZnO)系触媒により二酸化炭素(CO₂)に変換し、CO濃度が1%以下に低下した水素リッチな改質ガス40が燃料電池35に供給され、その一部はリサイクルガス40Bとして水素転化反応器31にリサイクルされる。

このようにして改質原燃料中の硫黄分は、改質触媒としてのH₂触媒、CO転化触媒としてのCu/ZnO系触媒および燃料電池の電極触媒の触媒毒となるため、水蒸気改質器の前段で脱硫反応器により除去される。

ところで、燃料電池に供給可能な改質ガスを改質原燃料から製造するときには、前述のように水蒸気改質器の前段に前処理装置、後段に後処理装置を必要とするために構成が複雑であり、広い設置スペースが必要となる。この点を考慮して装置のコンパクト化、省スペース化をはかるため、従来水添触媒と脱硫触媒とを同一の反応容器の中に充填し、硫黄分の硫化水素への転化と、硫化水素の吸着とを同一の反応容器内で行わせる第3図に示す構成のものが知られている。

第3図において水添触媒1と脱硫触媒2とは反応容器3の中にメッシュ4を境にして充填されて脱硫反応器5を構成している。水添触媒部には改質原燃料を導く入口6が設けられ、入口6に原燃料供給系7が接続されている。また脱硫触媒部には改質原燃料を外部に送出する出口8が設けられ、出口8に原燃料排出系9が接続されている。

このような構成により改質原燃料は原燃料供給系7を経て入口6から反応容器3内に導入し、まず水添触媒1により改質原燃料中の硫黄分は硫化水素になる。そしてこの状態でメッシュ4を経て脱硫触媒部に導入し、硫化水素は脱硫触媒2に吸着され、この結果改質原燃料は硫黄分が除かれて出口8から原燃料排出系9を経て次の工程に送りされる。

（発明が解決しようとする課題）

上記の脱硫工程において、硫黄分を硫化水素に転化する際には水素の添加が必要である。しかし、燃料電池発電装置スタートアップ時には前述したリサイクルする改質ガスがないため改質原燃料

に添加する水素がない。このため有機硫黄が短時間ではあるがリークする。

また、燃料電池発電装置ではシステムのスタートアップ、シャットダウンが頻繁に行われる所以、第3図に示す脱硫反応器5の昇温時、第4図に示すように水添触媒1に物理的に吸着していた有機硫化物が脱離する現象が起きる。第4図は有機硫化物の脱離状態を示すグラフであり、図から300℃近傍が脱離が大きいことが理解される。

このようにして改質原燃料から除去されない硫黄分により後段の改質触媒が被毒され、このためこれらの触媒の活性が低下し、システム全体の効率が低下するという問題がある。

本発明の目的は、燃料電池発電装置で頻繁にスタートアップ、シャットダウンが行われても有機硫化物のリークがなく、かつコンパクトな脱硫反応器を提供することである。

（課題を解決するための手段）

上記目的は、本発明によれば、水添触媒からなる層と、第1の脱硫触媒からなる層と、第2の脱

硫酸錫からなる層を有し、

水添触媒からなる層は硫酸を含む炭化水素系燃料ガスと水素との反応により硫酸化水素を生成するものであり、

第1の脱硫酸錫からなる層は前記硫酸化水素を吸着するものであり、

第2の脱硫酸錫からなる層は硫酸を含む炭化水素ガスを吸着するもので水添触媒からなる層の後段に設けられるものである、とすることにより達成される

(作用)

燃料電池のスタートアップ時には第2の脱硫酸錫からなる層により硫酸を含む炭化水素が除去される。燃料電池の定常運転時にはリサイクルする改質ガスがあり、脱硫酸錫も昇温されているので第1の脱硫酸錫からなる層が働く。

(実施例)

以下図面に基づいて本発明の実施例について説明する。第1図は本発明の実施例による脱硫酸錫反応器の構成図である。なお第1図において第3図の

1. 脱硫酸錫2. 脱硫酸錫11に通流する。この際、前述のようにリサイクルする改質ガスがないため水素が添加されない時にリークする有機硫酸化合物や脱硫酸錫15の昇温時に脱硫酸錫2から脱離する有機硫酸化合物は最終段のCuO系あるいはPd系からなる脱硫酸錫11に吸着され、改質原燃料は有機硫酸が除かれて弁21を開状態の分歧管22を通る原燃料排出系18を経て次工程に送出される。

燃料電池発電装置の定常運転時には弁21を閉にし、弁19を開にして改質原燃料を入口6から脱硫酸錫15内に流入すると、改質原燃料は水添触媒1. 脱硫酸錫2を流れ、弁19が開状態の分歧管20を通る原燃料排出系18を経て次工程に送出される。この場合、リサイクルする改質ガスがあるために改質原燃料には水素が添加され、また水添触媒1も昇温されているので、改質原燃料中の有機硫酸は前述のように水添触媒1により硫酸化水素となり、ついで硫酸化水素は脱硫酸錫2により吸着されて除かれる。

(発明の効果)

従来例と同一部品には同じ符号を付し、その説明を省略する。第1図においてCo/Mo系あるいはNi/Mo系からなる水添触媒1と、ZnO系からなる脱硫酸錫2と、有機硫酸を吸着するCuO系またはPd系からなる脱硫酸錫11とをこの順で、その境界部にメッシュ12. 13を挿入して容器3に充填して脱硫酸錫15を形成している。入口6と原燃料供給系7は従来と同様に設け、脱硫酸錫2により硫酸化水素が吸着されて有機硫酸を含まない改質原燃料が排出される出口16を、また脱硫酸錫11により有機硫酸化合物が吸着されて有機硫酸を含まない改質原燃料を送出する出口17をそれぞれ容器3に設けている。18は原燃料排出系であり、途中から分歧して、一方は弁19を備えて入口6に接続する分歧管20と、他方は弁21を備えて入口17に接続する分歧管22とを備えている。

このような構造により、燃料電池発電装置のスタートアップ時には弁19を開、弁21を開にして改質原燃料を原燃料供給系7を経て入口6から脱硫酸錫15内に流入すると、改質原燃料は水添触媒

この発明によれば、水添触媒からなる層と、第1の脱硫酸錫からなる層と、第2の脱硫酸錫からなる層を有し、

水添触媒からなる層は硫酸を含む炭化水素系の燃料ガスと水素との反応により硫酸化水素を生成するものであり、

第1の脱硫酸錫からなる層は前記硫酸化水素を吸着するものであり、

第2の脱硫酸錫からなる層は硫酸を含む炭化水素ガスを吸着するもので水添触媒からなる層の後段に設けられるものであるのでリサイクルガスがない燃料電池のスタートアップ時には第2の脱硫酸錫により硫酸を含む炭化水素ガスが除去される。リサイクルガスがある定常運転時には第1の脱硫酸錫により硫酸は硫酸化水素として除去される。このようにして燃料電池発電装置の頻繁なスタートアップやシャットダウンを有するすべての運転状態において改質原燃料に含まれる有機硫酸は除かれ、このため改質触媒・硫酸被毒による活性低下を防止し、これに伴ってシステム全体の効率低下

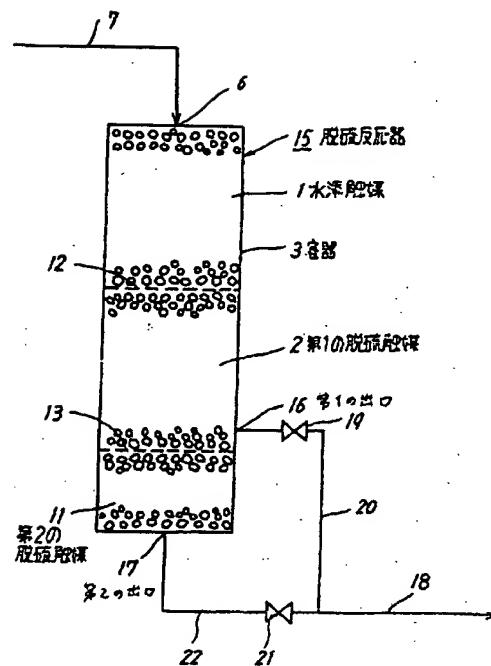
を助止することができる。

4. 圖面の簡単な説明

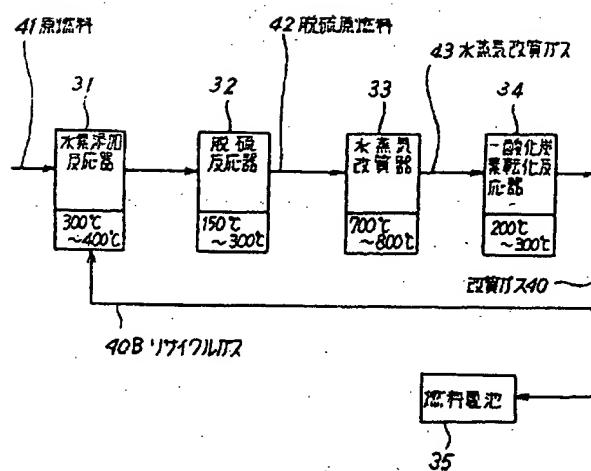
第1図は本発明の実施例による脱硫反応器の構成図、第2図は改質原燃料を水素に富むガスに改質する工程を示す改質工程図、第3図は従来の脱硫反応器の構成図、第4図は脱硫触媒に吸着した有機硫質の脱離量と温度との関係を示す図である。

1: 水銀触媒、2: 第1の脱硫触媒、5, 15: 脱硫反応器、11: 第2の脱硫触媒、16: 第1の出口、17: 第2の出口、19, 21: 真。

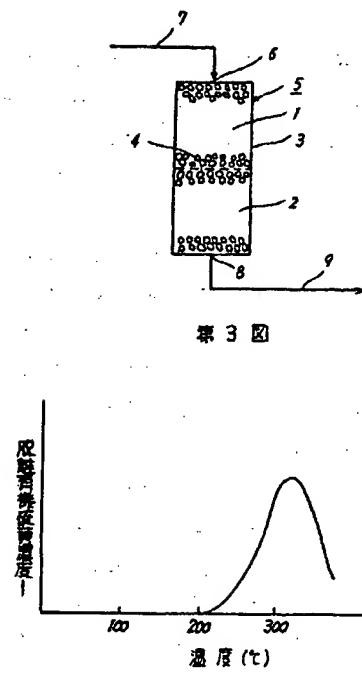
代友人舟瘦士 山口



第1圖



第2圖



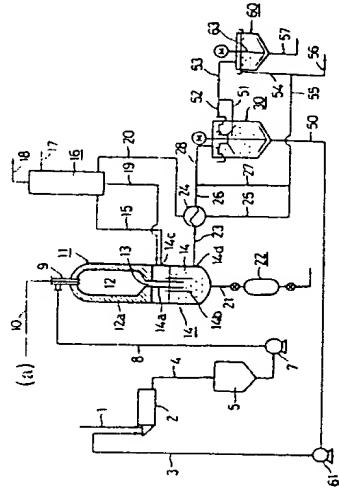
第4回

(54) TECHNIQUE FOR SEPARATING ASH FROM SLURRY

(11) 3-33190 (A) (43) 13.2.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-166608 (22) 30.6.1989
 (71) UBE IND LTD(1) (72) ATSUSHI AKASAKI(4)
 (51) Int. Cl⁵. C10J3/46,C10J3/52

PURPOSE: To obtain a slurry containing a large amount of an unburnt carbonaceous component by a technique wherein a petroleum coke or pitch is partially oxidized in a gasifier and cooled to give a slurry, the slurry is diluted with water, and the ash in the solid matter of the slurry is removed by separation in a separating and concentrating tank.

CONSTITUTION: After being mixed and wet ground in a grinder 2 with a recycling slurry from which the ash has been efficiently separated in a separating and concentrating tank 30 and which contains a large amount of an unburnt carbonaceous component, a petroleum coke or pitch 1 is partially oxidized in a gasifying chamber 12 of a gasifier 11 and cooled in a quenching chamber 14 to produce a slurry containing at least 7wt.% solid matter. The slurry is taken out of the gasifier 11, diluted with water to a solid content of 1.5wt.% and separated into ash and an unburnt carbonaceous component as much as possible in the tank 30. The separated unburnt carbonaceous component is recovered for recycling, so that it is wet ground together with raw materials and then gasified. By this technique, about 95% of the carbonaceous component of a petroleum coke can be gasified.



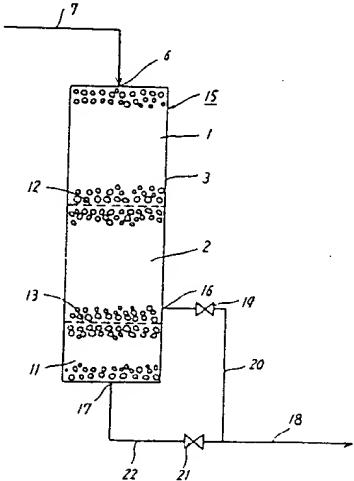
(air: oxygen)

(54) DESULFURIZER

(11) 3-33191 (A) (43) 13.2.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 65-35313 (22) 16.2.1990 (33) JP (31) 89p.65544 (32) 17.3.1989
 (71) FUJI ELECTRIC CO LTD (72) HIROSHI YOSHIOKA
 (51) Int. Cl⁵. C10K1/32,B01J8/04,C10K1/34//B01D53/36,H01M8/06

PURPOSE: To make it compact and to prevent leakage of an organosulfur compound by providing a hydrogenation catalyst layer, a first desulfurization catalyst layer, and a second desulfurization catalyst layer in order.

CONSTITUTION: When a fuel cell generator is started up, a valve 19 is closed and a valve 21 is opened to allow a reformed raw material fuel to flow through an inlet 6 of a raw material fuel supply system 7 into a desulfurizer 15. In the desulfurizer 15, the reformed raw material fuel comprising a sulfur-containing hydrocarbon fuel gas is reacted with hydrogen in a layer 1 of a Co/Mo or Ni/Mo base hydrogenation catalyst to form hydrogen sulfide; the hydrogen sulfide is adsorbed in a layer 2 of a first desulfurization catalyst of ZnO base; and the hydrocarbon gas is adsorbed in a layer 11 of a second desulfurization catalyst of CuO base or Fe base. The raw material from which the organic sulfur has been removed is sent through a branch pipe 22, with a valve 21 open, of a raw material fuel discharge system 18 to the next process.



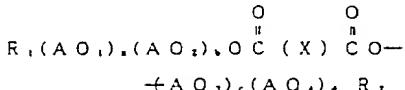
3: container. 16: first outlet. 17: second outlet

(54) LUBRICATING OIL COMPOSITION FOR REFRIGERATING MACHINE

(11) 3-33192 (A) (43) 13.2.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-167060 (22) 30.6.1989
 (71) KIYOUSEKI SEIHIN GIJUTSU KENKYUSHO K.K.
 (72) TAKASHI KAIMAI(1)
 (51) Int. Cl⁵. C10M105/38,C10M107/34//C10N30/00,C10N40/30

PURPOSE: To obtain the title composition improved in both compatibility with HFC-134a in a wide temperature range and electrical insulating properties by using as the effective component a specified ester prepared from a carboxylic compound and a polyalkylene glycol derivative.

CONSTITUTION: An ester of the formula (wherein X is a dibasic acid residue; AO₁ to AO₄ are each 1-4C oxyalkylene; R₁ and R₂ are each a 1-17C hydrocarbon group; a to d are each 0 to 50, provided that a+b+c+d is 1 to 50) is prepared by esterification through dehydration of a carboxylic compound (e.g. adipic acid) and a polyalkylene glycol derivative (e.g. HO(C₂H₄O)₃C₄H₉). The obtained ester is mixed, if required, with additives, such as an antioxidant, an abrasion inhibitor, and an epoxy compound.



⑫ 公開特許公報 (A) 平3-33191

⑬ Int. Cl.

C 10 K	1/32
B 01 J	8/04
C 10 K	1/34
// B 01 D	53/36
H 01 M	8/06

識別記号

3 1 1	A
D	R

7106-4H
8618-4G
7106-4H
8616-4D
9062-5H

⑬ 公開 平成3年(1991)2月13日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 脱硫反応器

⑮ 特 願 平2-35313

⑯ 出 願 平2(1990)2月16日

優先権主張 ⑭ 平1(1989)3月17日 ⑮ 日本(JP) ⑯ 特願 平1-65544

⑰ 発明者 吉岡 浩 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

⑱ 出願人 富士電機株式会社 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

⑲ 代理人 弁理士 山口巖

明細書

(従来の技術)

燃料電池と燃料改質装置とを備える燃料電池発電装置は近年エネルギーの高効率利用とクリーン環境化を目指すコンジェネレーションとして注目されている。

上記の燃料電池は供給される反応ガスにより電気化学反応をして発電するが、燃料電池の燃料源として水素が使用される。この水素としては、一般に改質原燃料、例えば天然ガス、都市ガス、ナフサ等の主成分である炭化水素を燃料改質装置にて水素に富むガスにした改質ガスが使用される。

ところで、炭化水素系の改質原燃料には不純物として有機硫化物が含有されており、この硫化物は改質原燃料を改質する際や燃料電池の電極に使用される触媒の触媒毒となるため、原燃料を水素に富むガスに改質する工程には脱硫工程が設けられる。

第2図は上記の脱硫工程を備えて改質原燃料から改質ガスを製造する工程の一例である。図において炭化水素を主成分とする改質原燃料41にリサ

1. 発明の名称 脱硫反応器

2. 特許請求の範囲

1) 水添触媒からなる層と、第1の脱硫触媒からなる層と、第2の脱硫触媒からなる層を有し、

水添触媒からなる層は硫黄を含む炭化水素系の燃料ガスと水素との反応により炭化水素を生成するものであり、

第1の脱硫触媒からなる層は硫黄を含む炭化水素を吸着するものであり、

第2の脱硫触媒からなる層は硫黄を含む炭化水素ガスを吸着するもので水添触媒からなる層の後段に設けられるものであることを特徴とする脱硫反応器。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、炭化水素系の燃料に含まれる有機硫黄を脱硫する脱硫反応器、特に燃料電池発電装置に備えられる燃料改質装置の前処理工程における脱硫反応器に関する。

イクルガス40Bとしての改質ガス40の一部を付加して水素添加反応器31に送気し、水素添加反応器31にて天然ガス等に不純物として含まれる有機硫黄化合物を反応触媒(水素触媒という)としての例えばコバルトモリブデン系触媒の存在下で水素と反応させ硫化水素(H₂S)とする。この硫化水素は次段の脱硫反応器32で脱硫触媒としての例えば酸化亜鉛(ZnO)に吸着される。上記水素添加反応器31および脱硫反応器32とで、水蒸気改質器33の前処理装置が構成される。前処理装置により脱硫された脱硫原燃料42は水蒸気改質器33に送気される。水蒸気改質器33ではスチームの存在下で脱硫原燃料42を改質触媒としての例えばニッケル(Ni)触媒と接触させて水蒸気改質し、硫化水素を転化して水素リッチな水蒸気改質ガス43を生成する。しかし、この水蒸気改質ガス43は燃料電池35の電極の触媒となる一酸化炭素(CO)を多量に含有しているので、このガスを後処理装置としての一酸化炭素転化反応器(以下CO転化器という)34に送気し、ここでCO転化触媒としての例えば銅/酸化

亜鉛(Cu/ZnO)系触媒により二酸化炭素(CO₂)に変換し、CO濃度が1%以下に低下した水素リッチな改質ガス40が燃料電池35に供給され、その一部はリサイクルガス40Bとして水蒸気改質器33にリサイクルされる。

このようにして改質原燃料中の硫黄分は、改質触媒としてのNi触媒、CO転化触媒としてのCu/ZnO系触媒および燃料電池の電極触媒の触媒毒となるため、水蒸気改質器の前段で脱硫反応器により除去される。

ところで、燃料電池に供給可能な改質ガスを改質原燃料から製造するときには、前述のように水蒸気改質器の前段に前処理装置、後段に後処理装置を必要とするために構成が複雑であり、広い設置スペースが必要となる。この点を考慮して装置のコンパクト化、省スペース化をはかるため、従来水蒸気触媒と脱硫触媒とを同一の反応容器の中に充填し、硫黄分の硫化水素への転化と、硫化水素の吸着とを同一の反応容器内で行わせる第3図に示す構成のものが知られている。

第3図において水添触媒1と脱硫触媒2とは反応容器3の中にメッシュ4を境にして充填されて脱硫反応器5を構成している。水添触媒部には改質原燃料を導く入口6が設けられ、入口6に原燃料供給系7が接続されている。また脱硫触媒部には改質原燃料を外部に送出する出口8が設けられ、出口8に原燃料排出系9が接続されている。

このような構成により改質原燃料は原燃料供給系7を経て入口6から反応容器3内に投入し、まず水添触媒1により改質原燃料中の硫黄分は硫化水素になる。そしてこの状態でメッシュ4を経て脱硫触媒部に流入し、硫化水素は脱硫触媒2に吸着され、この結果改質原燃料は硫黄分が抜かれて出口8から原燃料排出系9を経て次の工程に送気される。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記の脱硫工程において、硫黄分を硫化水素に転化する際には水素の添加が必要である。しかし、燃料電池発電装置のスタートアップ時には前述したリサイクルする改質ガスがないため改質原燃料

に添加する水素がない。このため有機硫黄が短時間ではあるがリークする。

また、燃料電池発電装置ではシステムのスタートアップ、シャットダウンが頻繁に行われるのに、第3図に示す脱硫反応器5の昇温時、第4図に示すように水添触媒1に物理的に吸着していた有機硫黄化合物が脱離する現象が起きる。第4図は有機硫黄化合物の脱離状態を示すグラフであり、図から300℃近傍が脱離が大きいことが理解される。

このようにして改質原燃料から除去されない硫黄分により後段の改質触媒が被毒され、このためこれらの触媒の活性が低下し、システム全体の効率が低下するという問題がある。

本発明の目的は、燃料電池発電装置で頻繁にスタートアップ、シャットダウンが行われても有機硫黄化合物のリークがなく、かつコンパクトな脱硫反応器を提供することである。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的は、本発明によれば、水添触媒からなる層と、第1の脱硫触媒からなる層と、第2の脱

硫黄からなる層を有し、

水添触媒からなる層は硫黄を含む炭化水素系の燃料ガスと水素との反応により硫化水素を生成するものであり、

第1の脱硫触媒からなる層は前記硫化水素を吸着するものであり、

第2の脱硫触媒からなる層は硫黄を含む炭化水素ガスを吸着するもので水添触媒からなる層の後段に設けられるものである、とすることにより達成される

(作用)

燃料電池のスタートアップ時には第2の脱硫触媒からなる層により硫黄を含む炭化水素が除去される。燃料電池の定常運転時にはリサイクルする改質ガスがあり、脱硫反応器も昇温されているので第1の脱硫触媒からなる層が働く。

(実施例)

以下図面に基づいて本発明の実施例について説明する。第1図は本発明の実施例による脱硫反応器の構成図である。なお第1図において第3図の

1. 脱硫触媒2. 脱硫触媒11に通流する。この際、前述のようにリサイクルする改質ガスがないため水素が添加されない時にリークする有機硫黄化合物や脱硫反応器15の昇温時に脱硫触媒2から脱離する有機硫黄化合物は最終段のCaO系あるいはFe系からなる脱硫触媒11に吸着され、改質原燃料は有機硫黄が除かれて弁21を開状態の分歧管22を通る原燃料排出系18を通じて次工程に送出される。

燃料電池発電装置の定常運転時には弁21を閉にして、弁19を閉にして改質原燃料を入口6から脱硫反応器15内に流入すると、改質原燃料は水添触媒1、脱硫触媒2を流れ、弁19が閉状態の分歧管20を通る原燃料排出系18を通じて次工程に送出される。この場合、リサイクルする改質ガスがあるために改質原燃料には水素が添加され、また水添触媒1も昇温されているので、改質原燃料中の有機硫黄は前述のように水添触媒1により硫化水素となり、ついで硫化水素は脱硫触媒2により吸着されて除かれる。

(発明の効果)

従来例と同一部品には同じ符号を付し、その説明を省略する。第1図においてCo/Mo系あるいはNi/Mo系からなる水添触媒1と、ZnO系からなる脱硫触媒2と、有機硫黄を吸着するCaO系またはFe系からなる脱硫触媒11とをこの順で、その境界部にメッシュ12、13を挿入して容器3に充填して脱硫反応器15を形成している。入口6と原燃料供給系7は従来と同様に設け、脱硫触媒2により硫化水素が吸着されて有機硫黄を含まない改質原燃料が排出される出口16を、また脱硫触媒11により有機硫黄化合物が吸着されて有機硫黄を含まない改質原燃料を送出する出口17をそれぞれ容器3に設けている。18は原燃料排出系であり、途中から分歧して、一方は弁19を備えて入口6に接続する分歧管20と、他方は弁21を備えて入口17に接続する分歧管22とを備えている。

このような構造により、燃料電池発電装置のスタートアップ時には弁19を閉、弁21を開にして改質原燃料を原燃料供給系7を通じて入口6から脱硫反応器15内に流入すると、改質原燃料は水添触媒

この発明によれば、水添触媒からなる層と、第1の脱硫触媒からなる層と、第2の脱硫触媒からなる層を有し、

水添触媒からなる層は硫黄を含む炭化水素系の燃料ガスと水素との反応により硫化水素を生成するものであり、

第1の脱硫触媒からなる層は前記硫化水素を吸着するものであり、

第2の脱硫触媒からなる層は硫黄を含む炭化水素ガスを吸着するもので水添触媒からなる層の後段に設けられるものであるのでリサイクルガスがない燃料電池のスタートアップ時には第2の脱硫触媒により硫黄を含む炭化水素ガスが除去される。リサイクルガスがある定常運転時には第1の脱硫触媒により硫黄は硫化水素として除去される。このようにして燃料電池発電装置の頻繁なスタートアップやシャットダウンを有するすべての運転状態において改質原燃料に含まれる有機硫黄は除かれ、このため改質触媒の硫黄被毒による活性低下を防止し、これに伴ってシステム全体の効率低下

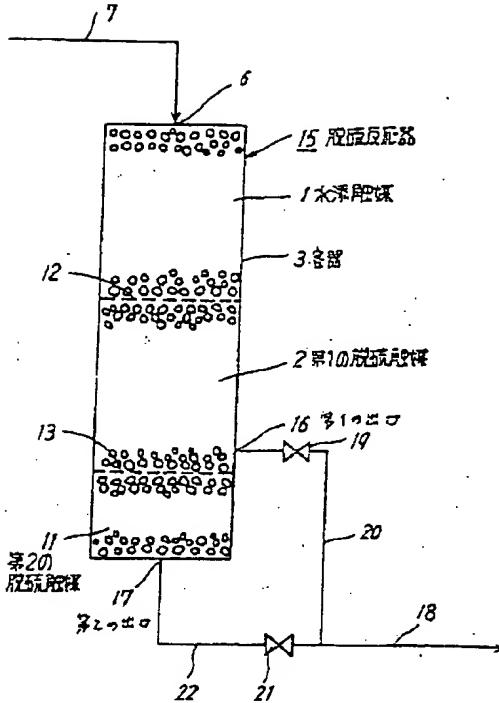
を防止することができる。

4. 図面の簡単な説明

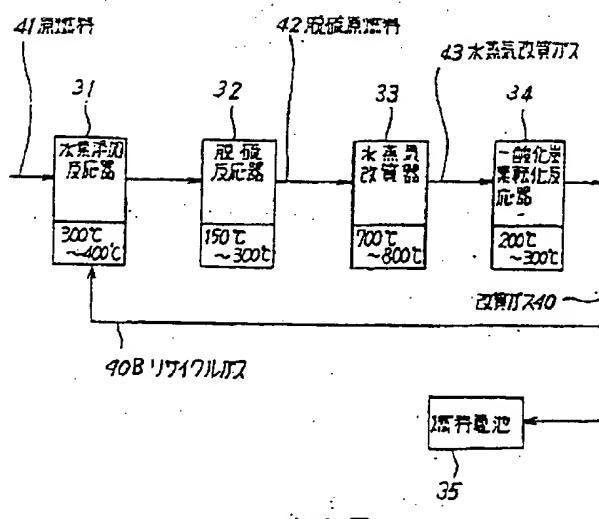
第1図は本発明の実施例による脱硫反応器の構成図、第2図は改質原燃料を水素に富むガスに改質する工程を示す改質工程図、第3図は従来の脱硫反応器の構成図、第4図は脱硫触媒に吸着した有機硫黄の脱離量と温度との関係を示す図である。

1 : 水添触媒、2 : 第 1 の脱硫触媒、5, 15 : 脱硫反応器、11 : 第 2 の脱硫触媒、16 : 第 1 の出口、17 : 第 2 の出口、19, 21 : 弁。

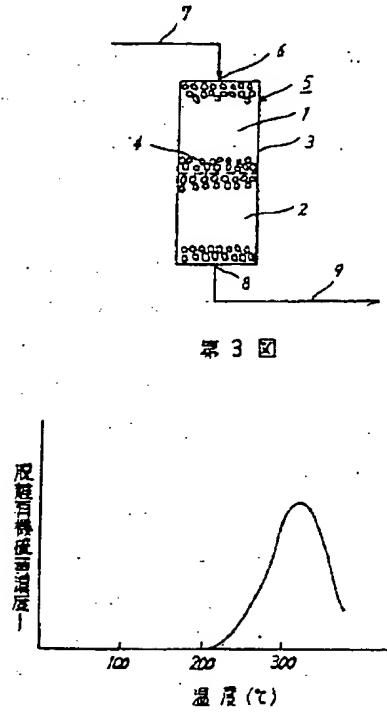
代理人弁理士 山 口 雄



第1圖



第2回



第4圖